

文章编号:1000-4734(2005)03-0303-04

高温高压下辉石岩的电导率实验研究

代立东^{1,2}, 李和平¹, 刘丛强³, 单双明¹, 崔桐娣⁴, 邓鹤鸣¹, 许祖鸣¹(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;
3. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 4. 贵州工业大学, 贵州 贵阳 550004)**摘要:**使用 YJ-3000t 紧装式六面顶高压设备和 1260 阻抗/增益-相位分析仪, 在 1.0~4.0 GPa 和 773~1134 K 下用阻抗谱法就位测定了辉石岩的电导率。实验结果表明, 电导率对频率具有很强的依赖性; 温度是决定辉石岩电导率的一个重要物理参数, 电导率随着温度升高而增大, $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间符合 Arrhenius 关系式; 随着压力升高, 电导率降低, 活化焓和独立于温度的指前因子亦降低。**关键词:**辉石岩; 高温高压; 频率; 电导率; 阻抗谱**中图分类号:** O521; P589.1 **文献标识码:** A**作者简介:**代立东, 男, 1977 年生, 博士研究生, 主要从事高温高压地球深部物质电学性质方向的研究。

高温高压下地球内部物质的电导率的实验就位测量是认识地球深部物质组成、性质和状态的最直接、最有效的手段, 在认识矿物岩石的结构、电子和离子的迁移过程、缺陷化学以及相关的矿物的热电系数等方面可提供重要的信息^[1,2]。但是由于高压下的电导率测量技术难度大, 上地幔高压下的数据相对较少, 并且在已有的关于上地幔矿物的模型中, 作为上地幔主要代表性矿物橄榄石在高温高压下的电学性质一直是地球物理学家关注的焦点, 涉及橄榄石及其高压相约占 50%~60%^[3,4]; 对于上地幔的另外一种典型矿物辉石, 其电学性质的研究相对较少。Xu 等^[5]成功

地将阻抗谱技术应用到了高温高压下辉石岩的电学性质研究, 本文在压力范围 1.0~4.0 GPa 和温度范围 773~1134 K 条件下研究了辉石岩的阻抗谱, 通过计算活化焓和指前因子等决定辉石岩电学性质的物理学参数, 探讨了频率、温度、压力对样品电导率的影响。

1 样品的制备

实验样品采自河北省张家口市大麻坪地区的新鲜辉石岩, 电子探针和透射电子显微镜观察表明, 样品未发生蚀变和氧化现象, 其化学成分见表 1。

表 1 辉石岩样品的化学成分 ($w_B/\%$)Table 1 the chemical composition of sample ($wt\%$)

成分	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	FeO + Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SiO ₂
含量	0.18	0.15	0.91	7.02	0.08	0.07	3.86	17.84	17.89	0.39	51.76

用金刚石刀具将样品切磨成直径 5.9 mm 和长 4.5 mm 的样品柱, 之后依次将其浸泡在无水乙醇和丙酮中并用超声波清洗, 以完全除去样品表面的油污, 然后放在 393.15 K 的烘箱中烘 24 h, 完全除去样品表面的吸附水。

2 实验方法

实验在 YJ-3000t 紧装式六面顶高压设备上完成, 该装置的详细介绍见文献[6]。实验采用手动方式以 0.5 GPa/h 的升压速率升至指定压力 (误差: ± 0.1 GPa), 在恒定压力下以 200 K/h 的升温速率缓慢自动升高温度至待测值, 温度点间隔为 50 K, 当 HP-Multimeter 万用表在 0.04 mV 以下变动

收稿日期: 2005-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (49674221); 中国科学院知识创新重要方向项目 (KZCX3-SW-124)

时,将体系平衡 15 ~ 20 min,运行 Sarltron-1260 阻抗/增益-相位分析仪(测量精度:0.05%)的 ZPlot 程序测出样品在不同频率 f 下的实部 Z' 、虚部 Z'' 、模 $|Z|$ 和相角 θ ,频率为 $10^3 \sim 10^7$ Hz。

实验时按图 1 所示方式组装样品。用立方体叶蜡石(规格:32.5 mm × 32.5 mm × 32.5 mm)做传压介质,用 Al_2O_3 绝缘。电极用 $\phi 5$ mm × 0.5 mm 规格的纯铁做成。加热器为三层不锈钢片,以保证耐 1134 K 高温,并将其接地屏蔽外界环境的电磁信号和噪声对测量线路的干扰。温度用 NiCr-NiAl 热电偶测定,样品温度测量的误差为 ± 10 K。

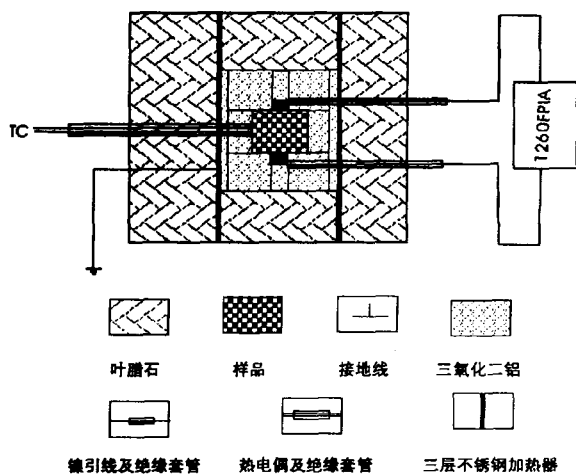


图 1 高温高压下阻抗数据测量样品组装图

Fig. 1. Sample assembly for impedance spectra measurement at high temperature and high pressure.

3 实验结果

在 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 GPa 和 773 ~ 1134 K 条件下对辉石岩进行阻抗谱就位测量。图 2 表示辉石岩在 3.0 GPa 和 774 ~ 1123 K 条件下的阻抗谱图。借助于 1260 阻抗/增益-相位分析仪得到的结果可以看到,在设定的频率区间($10^3 \sim 10^7$ Hz)上出现了一个代表颗粒内部传导机制的完整的阻抗弧,过原点且其圆心和直径均落在实轴上,随着温度的升高具有越发规则的变化趋势。据阻抗谱原理^[2]可知,复阻抗半圆的直径代表交流电阻 R ,由此可见辉石岩样品的电阻对温度具有很强的依赖性。从阻抗弧的变化趋势还可以看出,有向着的第二个阻抗弧即代表颗粒边缘导电机制过渡的趋势,由于低频段跨度不够,颗粒边缘的阻抗弧并未在本工作鉴别出来。由此可见,辉石岩电导率对温度具有很强的依赖性。

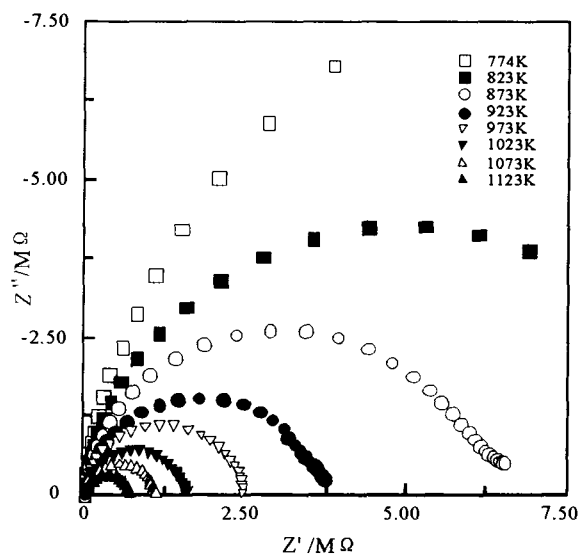


图 2 3.0 GPa 和 774 ~ 1123 K 条件下的阻抗谱图(Z' -实部, Z'' -虚部)。

Fig. 2. Impedance spectra of pyroxenite in situation of 3.0 GPa and 774 ~ 1123 K. (Z' and Z'' : Real and Imaginary part.)

从复阻抗的模 ($|Z|$)、相角 (θ) 与频率 (f) 的关系图 3 中可以看出,模 ($|Z|$) 对 f 具有很强的依赖性,在恒定压力且温度平衡时,开始记录实验数据点的高频率段($10^3 \sim 10^7$ Hz),复阻抗的 $|Z|$ 随着 f 降低迅速增大,但随时间的推移增大的幅度越来越小,当最终趋近于定值;相角 θ 对 f 同样具有很强的依赖性,在 3.0 GPa 和 774 K 条件下,开始记录的 10^7 Hz 时相角为 -60° ,而当 f 从 10^7 Hz

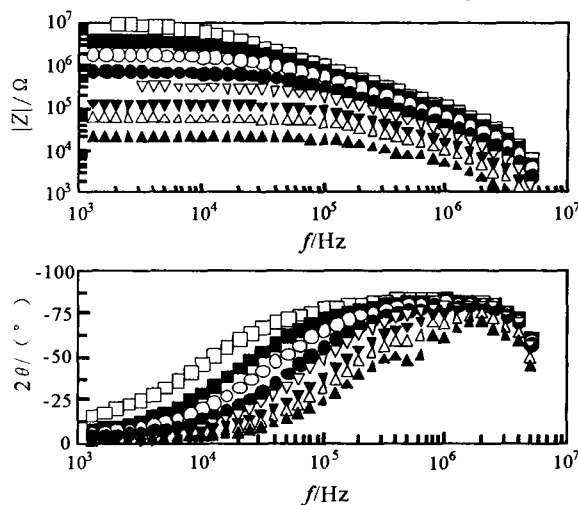


图 3 3.0 GPa 和 774 ~ 1123 K 条件下 $|Z|$ 、 θ 与 f 的关系图。

Fig. 3. The relationships between module, phase angle and frequency at 3.0 GPa and 774 ~ 1123 K.

扫描到 10^6 Hz时,曲线上出现一个转折,而后 θ 一直在增大,但增大的梯度越来越小,相角最终趋近于 0° 。根据公式 $Z_r = |Z| \cos\theta$ 和 $Z_i = |Z| \sin\theta$ ^[6]可知,辉石岩的电导率对频率具有很强的依赖性。

4 讨论

运行 ZView 程序对阻抗谱进行拟合得到电阻,并将其代入公式(1):

$$\sigma = (L/S)/R \quad (1)$$

其中 σ 为电导率(单位 S/m), L 为样品的长度(m), S 为电极的截面积(m^2), R 为辉石岩的电阻(Ω)。

根据公式(1)得到的电导率对温度作图4,可

以看出,1.0~4.0 GPa条件下的 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间成很好的线性关系,相关系数的平方分别为:0.9928,0.9907,0.985和0.9896,好的线性关系与相邻数据记录点仅取50 K的温度跨度有直接关系^[7]。4个压力条件下的 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 均满足 Arrhenius关系式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/KT) \quad (2)$$

其中 σ 为电导率(S/m), σ_0 为独立于温度的指前因子(S/m), K 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度(Kelvin), ΔH 为活化焓(eV)。样品的 Arrhenius 关系式拟合参数见表2。可以看出,活化焓随压力的增大而减小,独立于温度的指前因子随压力增大而减小。

表2 Arrhenius 关系拟合参数

Table2 Simulated parameters for fitting Arrhenius relations

	p/GPa	T/K	$\lg\sigma_0$	$\Delta H/\text{eV}$	σ_0
辉石岩	1.0	790~1132	2.02	1.33	104.72
	2.0	778~1123	1.41	1.28	25.71
	3.0	774~1123	0.84	1.22	6.92
	4.0	773~1134	0.17	1.12	1.48

从 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间的线性关系(图4)可清晰看出压力对电导率的影响,本实验选择的4个压力以及温度均为接近于上地幔顶部边缘的温、压条件,同温度下随着压力增大,电阻率增大,电导率降低。压力是决定深部岩石矿物性质一个很重要的物理参数。电导率与压力的关系,在橄榄石多晶体—— $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ 的高温高压实验中前人已做了大量的工作,当 x 取不同值

时,样品的电导率随压力的变化规律截然不同,对于低铁含量($0 < x < 0.5$)的橄榄石电导率随着压力的增大而减小,而对于高铁含量($0.5 < x < 1$)的橄榄石,电导率随着压力的增大而增大,说明橄榄石电导率随压力变化是受铁镁比值大小所制约的^[8,9]。根据表1计算出样品的铁镁比值为0.28,属于低铁含量的辉石岩,符合低铁含量的橄榄石电导率随压力的变化规律,验证了上地幔低铁含量的岩石电导率随压力的变化规律。

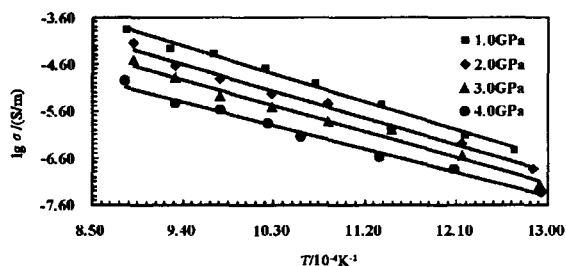


图4 1.0~4.0 GPa和773~1134 K下 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 4. Logarithm of electrical conductivity vs. reciprocal temperature for pyroxenite in situation of 1.0~4.0 GPa and 773~1134 K.

5 结论

(1)在整个实验的温度范围内,辉石岩的电导率随温度的变化而发生显著的变化,即随着温度的升高,电导率迅速增大,且 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间符合 Arrhenius 关系式;

(2)电导率对频率具有很强的依赖性;

(3)电导率随压力升高而降低,活化焓和独立于温度的指前因子均随压力升高而降低。

参 考 文 献:

- [1] Lastovickova M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1991, 66: 1 - 11.
- [2] Cemic L. Impedance spectroscopy and defect chemistry of fayalite [J]. *Phys Chem Minerals*, 1996, 23: 186 - 192.
- [3] 徐有生. 地幔矿物岩石的电导率研究进展[J]. *地学前缘*, 2000, 7(1): 229 - 237.
- [4] 王多君, 李和平, 刘丛强, 等. 高温高压下辉长岩的电导率实验研究[J]. *矿物学报*, 2002, 22(1): 81 - 84.
- [5] Xu Y S, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions [J]. *Science*, 1998, 280: 1415 - 1418.
- [6] Xu J A, Zhang Y M, Hou W, et al. Measurements of ultrasonic wave velocities at high temperature and high pressure for window glass, pyrophyllite and kimberlite up to 1400 °C and 5.5 GPa[J]. *High Temperature-High Pressure*, 1994, 26: 375 - 384.
- [7] Huebner J, Dillenaug G D. Impedance spectra of dry silicate minerals and rock: qualitative interpretation of spectra [J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 46 - 64.
- [8] Constable S C, Dube A G. Electrical conductivity of olivine, a dunite, and the mantle [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95: 6967 - 6978.
- [9] Xu Y S. Laboratory-based electrical conductivity in the earth's mantle [J]. *J Geophys Res*, 2000, 105(B12): 27865 - 27875.
- [10] Omura K, Kurita K, Kumazawa M. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1989, 57: 291 - 303.

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PYROXENITE AT HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE

DAI Li-dong^{1, 2}, LI He-ping¹, LIU Cong-qiang³, SHAN Shuang-ming¹
CUI Tong-di³, DENG He-ming¹, XU Zu-ming¹

(1. *Laboratory of Earth's Interior Materials and Fluid Effect, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*
2. *Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;* 3. *Institute of Geochemistry,*
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. *Guizhou University of Technology, Guiyang 550004, China*)

Abstract: The electrical conductivities of pyroxenite were measured by means of a YJ-3000t solid high-pressure apparatus and Saritron-1260 Impedance/Gain-Phase analyzer at 1.0 ~ 4.0 GPa and 773 ~ 1134 K. The experimental results indicated that the complex impedance spectra of pyroxenite strongly depend on frequency. The temperature is an important physical parameter deciding the electrical conductivity. The electrical conductivity increases with the rise of temperature. The relationships between them are in accord with the Arrhenius relation formula; the electrical conductivity decreases with increasing pressure. However, the activation enthalpy and preexponential factor reduce.

Key words: pyroxenite; high temperature and high pressure; frequency; electrical conductivity; impedance spectra